

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

#4
783,031
Filed 2/15/01
Bich, Stewart, Kolasch & Bich LP
(702) 205-8000
2105-5140

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 2月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-039316

出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3098835

【書類名】 特許願
【整理番号】 P151197
【提出日】 平成12年 2月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C10M109/02
C08L 91/00
C11C 1/00
C07C 69/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 館野 辰男

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 佐々木 俊夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪酸エステル製造方法および脂肪酸エステルを含む燃料

【特許請求の範囲】

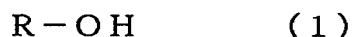
【請求項 1】 油脂とアルコールから脂肪酸エステルを製造する方法において、固体塩基触媒を添加して、油脂および／またはアルコールが 260℃を超える超臨界状態になる条件で反応させることを特徴とする脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 2】 固体塩基触媒が、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムおよび酸化マグネシウムの中の 1 種以上を含む触媒である請求項 1 記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 3】 アルコールが超臨界状態になる条件で反応させることを特徴とする請求項 1 記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 4】 アルコールが、下記一般式（1）で示されるものである請求項 3 記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【化 1】



（R は炭素数 1 から 10 のヒドロカルビル基、または炭素数 2 から 10 の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基を示す。）

【請求項 5】 一般式（1）の R が炭素数 1～4 のアルキル基である請求項 4 記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 6】 一般式（1）の R がメチル基またはエチル基である請求項 5 記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 7】 一般式（1）の R がメチル基である請求項 6 記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 8】 油脂が廃油脂である請求項 1～7 のいずれかに記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 9】 油脂が廃食用油である請求項 1～7 のいずれかに記載の脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法により製造された

脂肪酸エステルを含む燃料。

【請求項 1 1】請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含むディーゼル燃料。

【請求項 1 2】請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む潤滑油基油。

【請求項 1 3】請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む燃料油添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は油脂とアルコールを反応させる脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法および該製造方法により得られる脂肪酸エステルを含む燃料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

油脂は、トリグリセリドと呼ばれる脂肪酸とグリセリンのエステルが主成分であり、油脂とアルコールを用いたエステル交換処理により得られる脂肪酸エステルは、工業原料や医薬品等に広く用いられている。

【0 0 0 3】

油脂をアルコールと反応させてエステル交換することにより、従来の鉱物油にかわる、脂肪酸エステルを含むディーゼル燃料や潤滑油基油を製造する方法が報告されている。例えば、特開平 9 - 2 3 5 5 7 3 号公報および特開平 7 - 1 9 7 0 4 7 号公報では、苛性ソーダの存在下で廃食用油とメタノールを反応させてディーゼル燃料を製造している。特開平 0 7 - 1 9 7 0 4 7 号公報には、エステル交換反応は、通常苛性ソーダなどのアルカリ触媒を用いて大気圧下、5 0℃から 7 0℃の温度で行うことが記載されている。この場合、原料油脂中に遊離脂肪酸が存在するとアルカリ触媒と反応して石鹼が生成するため前処理が不可欠である上に、前処理してもエステル交換反応過程で少量の石鹼が生成するため、後処理で分離する必要がある。

一方、このエステル交換反応を 9～1 0 M P a、2 2 0～2 5 0℃の条件下で

行くと、遊離脂肪酸を含有した低純度の油脂原料を用いることができることも知られている [ウルマンズ エンサイクロペディア オブ インダストリアル ケミストリー 第5完全改訂版 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth Completely Revised Edition)]、第A10巻 (1987年)、第281頁)。

【0004】

また、米国特許第5713965号明細書には、ヘキサン溶媒中、リパーゼの存在下で油脂とアルコールから脂肪酸エステルを含むディーゼル燃料および潤滑油を製造する手法が開示されている。加圧下で触媒を添加して油脂とアルコールから脂肪酸エステルの製造を行う例も知られている [ウルマン エンサイクロペディア テクニッシェン ヘミー (Ullmann Enzyklopädie der Technischen Chemie)、第4版、第11巻 (1976年)、第432頁)。すなわち、10MPa、240℃、7～8倍過剰のメタノールの条件下、アルカリ触媒もしくは亜鉛触媒を用いて反応を行っている。

油脂とアルコールとをアルカリ触媒共存下、240℃、9MPa (90bar) で連続反応させて脂肪酸エステルを製造する技術 [ジャーナル オブ ザ アメリカン オイル ケミスト ソサエティー (Journal of the American Oil Chemists' Society)、第61巻 no. 2 (1984年)] も知られているが、アルカリ触媒の詳細は明らかではない。

また、不均一固体触媒として炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウムを使用して、常圧または常圧に近い条件下、使用アルコールの沸点またはそれに近い温度で反応させる方法が提案されている (特開昭61-254255号公報) が、反応が緩慢であり生産性が不十分である。

油脂とアルコールとをZnO、またはZnとAlの複合酸化物触媒下、170～250℃の範囲、10MPa (100bar) 以下で反応させて脂肪酸エステルを製造する技術 (米国特許第5908946号明細書) も知られているが、同様に

反応が緩慢である。

さらに、アルカリ土類金属酸化物を含む固体触媒などを用いて、25～260℃の範囲、0.1MPa(1atm)から10.1MPa(100atm)の圧力下で、油脂とアルコールを反応させて選択的にモノグリセリドを製造する方法（スペイン特許第2124166号明細書）が提案されているが、脂肪酸アルキルエステルとグリセリンを製造する方法は開示されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、油脂とアルコールから、より適切な条件で効率的に高収率で脂肪酸エステルとグリセリンを製造する方法および該脂肪酸エステルを含む燃料等を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、油脂とアルコールを反応させて脂肪酸エステルとグリセリンを製造する方法および脂肪酸エステルを含む燃料について鋭意研究を続け、固体塩基触媒を添加して、260℃を超える超臨界状態になる条件で反応を行えば、高収率で反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、下記〔1〕～〔5〕の発明を提供する。

〔1〕油脂とアルコールから脂肪酸エステルを製造する方法において、固体塩基触媒を添加して、油脂および／またはアルコールが260℃を超える超臨界状態になる条件で反応させることを特徴とする脂肪酸エステルとグリセリンの製造方法。

〔2〕上記〔1〕記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルとグリセリンを含む燃料。

〔3〕上記〔1〕記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルとグリセリンを含むディーゼル燃料。

〔4〕上記〔1〕記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルとグリセリンを含む潤滑油基油。

〔5〕上記〔1〕記載の製造方法により製造された脂肪酸エステルとグリセリン

を含む燃料油添加剤。

【0007】

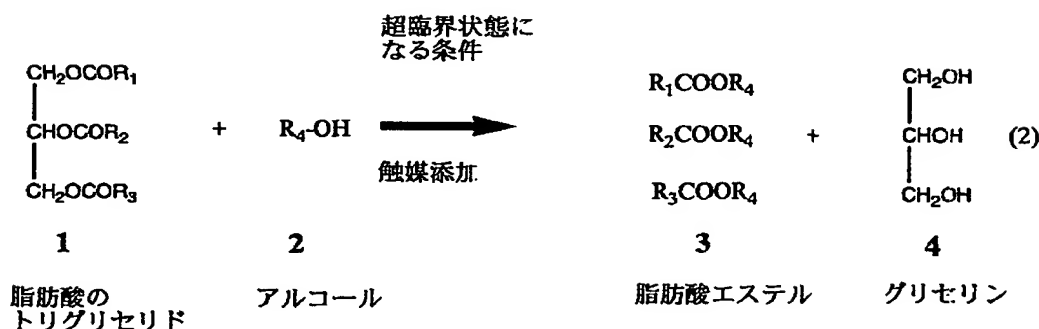
【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法の主反応は、次の反応式(2)で示される。

【0008】

【化2】



【0009】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は互いに独立に、脂肪酸の炭素鎖を示す。 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は油脂の種類によって異なる。 R_4 はヒドロカルビロキシル基で置換されていてもよいヒドロカルビル基を示す)

本発明で用いる油脂は、脂肪酸とグリセリンのエステルであるトリグリセリドを主体とするものである。ここに「トリグリセリドを主体とする」とは、トリグリセリドが油脂の50重量%以上含有されていることを意味する。

【0010】

本発明で使用する油脂は、反応式(2)に示される脂肪酸のトリグリセリド1を主として含む物質であり、天然油脂でも合成油脂でも良い。

油脂には、代表的なものとして、ラード脂、ニワトリ脂、バター脂、牛脂、ココアバター脂、トウモロコシ油、ラッカセイ油、棉実油、ダイズ油、ヤシ油、オリーブ油、サフラワー油、アマニ油、ココナッツ油、カシ油、アーモンド油、アンの仁油、牛骨脂、クログルミ油、ヒマシ油、大風子油、シナ脂、タラ肝油、綿実ステアリン、ゴマ油、鹿脂、イルカ脂、イワシ油、サバ油、馬脂、豚脂、骨油、アマニ油、羊脂、牛脚油、パーム油、パーム核油、ネズミイルカ油、サメ油

、マッコウクジラ油、桐油、鯨油などがあげられるが、これらには限定されない。また、これらの油脂が複数混合したもの、ジグリセリドやモノグリセリドを含む油脂、一部、酸化、還元等の変性を起こした油脂でもよい。また、未精製の油脂で、遊離脂肪酸や水分などを含有するものでもよいし、レストラン、食品工場、一般家庭などから廃棄される廃食油でもよいが、必要に応じて適切な前処理を行うことが好ましい。

例えば、本発明を廃食油などの廃油に適用する際に、不溶解性の固体が油脂に混入すると昇圧ポンプや圧力調節弁の閉塞をおこし、安定運転の妨げになる場合があるので予熱器に供給する前に金網、フィルター等で油脂から不溶解性の固体を取り除くことが好ましい。

【0011】

油脂中には油脂以外の成分が混入していてもよい。具体的には、原油、重油、軽油、鉱物油、精油、石炭、脂肪酸、糖類、金属粉、金属塩、蛋白質、アミノ酸、炭化水素、コレステロール、フレーバー、色素化合物、酵素、香料、アルコール、繊維、樹脂、ゴム、塗料、セメント、洗剤、芳香族化合物、脂肪族化合物、スス、ガラス、土砂、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物、含ハロゲン化合物などがあげられるが、これには限定されない。

【0012】

油脂中に含まれる上述の物質は、反応に関与する可能性がある場合、例えば、反応を阻害する可能性がある場合、固体であり製造プロセスで閉塞の可能性がある場合等には、反応前にろ過、蒸留等の手法を用いて取り除いておくのが好ましい。

蒸留の方法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留、分子蒸留、抽出蒸留などがあげられるが、これには限定されない。

本発明において、油脂としては、廃油脂、あるいは廃食用油等も使用可能である。

【0013】

本発明で使用するアルコール（反応式（2）の 2 ）は特に限定されないが、一般式

【化 3】



(Rは炭素数1から10のヒドロカルビル基、または炭素数2から10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基を示す。)

で示されるアルコールが好ましい。

【0014】

Rのうち炭素数1から10のヒドロカルビル基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基などがあげられる。

【0015】

Rがアルキル基であるアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノールなどが例示される。

【0016】

Rがアラルキル基であるアルコールとしてはベンジルアルコール、 α -フェネチルアルコール、 β -フェネチルアルコールが例示され、ベンジルアルコールが好ましい。

【0017】

Rがアルケニル基であるアルコールとしては、アリルアルコール、1-メチルアリルアルコール、2-メチルアリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オールなどが例示され、アリルアルコールが好ましい。

【0018】

Rがアルキニル基であるアルコールとしては、2-プロピン-1-オール、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オール、3-ブチン-2-オールなどが例示される。

【0019】

Rが炭素数2から10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基であるアルコールとしては、2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、3-メトキシブタノールなどが例示される。

【 0 0 2 0 】

この中で、アルコールとしては、Rが炭素数1から4のアルキル基であることが好ましい。具体的には、Rがメチル基であるメタノール、Rがエチル基であるエタノール、Rがプロピル基であるプロパノール、Rがイソプロピル基であるイソプロパノール、Rがn-ブチル基であるn-ブタノール、Rがイソブチル基であるイソブタノール、Rがt-ブチル基であるt-ブタノールが好ましく、より好ましくはメタノール、エタノールであり、さらに好ましくはメタノールである。アルコールの純度としては特に限定されないが、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上である。アルコールは1種類を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

また、アルコールは、光学異性体が存在する場合には、光学異性体も含む。

【 0 0 2 1 】

アルコールの供給重量は、下式に従って算出したアルコールの理論供給重量の1～100倍であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

【数1】

アルコールの理論供給重量＝

$$(\text{油脂の供給重量} \times \text{油脂のケン化価} \times \text{アルコールの分子量}) \div 56100$$

【 0 0 2 3 】

(ここで、油脂のケン化価とは、油脂1gを完全にケン化するために必要な水酸化カリウムの量をmg数で表した値である)

該比が1よりも小さい場合には、反応収率が低下するため好ましくなく、また該比が100よりも大きい場合には、装置が大型化し過ぎる場合があり好ましくない。

【 0 0 2 4 】

式(2)の反応で製造される脂肪酸エステル 3 には、代表的なものとして、吉草酸、カプロン酸、エナトン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプテデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ペペ

ン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、ネルボン酸、リシノール酸、(+)-ヒドノカルビン酸、(+)-チャウルム-グリン酸などのエステルがあげられるが、これには限定されない。エステルのアルコール残基は、使用したアルコールにより決まる。例えば、アルコールとしてメチルアルコールを使用した場合にはメチルエステル、エチルアルコールを使用した場合には、エチルエステルが得られる。

また、脂肪酸残基に光学異性体が存在する場合には、光学異性体も含む。

また、本製造方法においては、脂肪酸エステルの他に主生成物として、グリセリン 4 が生成する。

【0025】

次に、本発明で用いる触媒について説明する。

本発明に用いる固体塩基触媒とは、触媒講座第10巻触媒各論、触媒学会編、講談社、1986年、第51頁に記載されている、金属酸化物、金属塩、担持塩基、複合酸化物、ゼオライトなどの表面塩基性を示す固体である。この中で、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、の中の少なくとも一つ含む触媒が好ましい。

また、触媒の使用量は、油脂100重量部に対して0.001重量部から6重量部が好ましく、さらに0.005重量部から3重量部がより好ましい。

【0026】

本発明でいう超臨界状態とは次の状態をいう。

物質には、固有の気体、液体、固体の三態があり、さらに、臨界温度以上になると、圧力をかけても凝縮しない流体相がある。この状態を超臨界状態という。

超臨界状態にある流体は液体や気体の通常の性質と異なる性質を示す。超臨界状態の流体の密度は液体に近く、粘度は気体に近く、熱伝導率と拡散係数は気体と液体の中間的性質を示す、“液体ではない溶媒”であり、低粘性、高拡散性のために物質移動が有利となり、また高伝熱性のために高い熱移動性を得ることが

できる。このような特殊な状態であるため、超臨界状態では、通常の気相液相状態よりも反応性が高くなり、エステル交換反応がより促進される。

【0027】

本発明の油脂とアルコールを反応させる温度条件は、260℃を超える温度から400℃の温度範囲が好ましい。反応温度が260℃以下では反応速度が緩慢であり、また400℃を超えると分解反応などが起こる場合があり好ましくない。

本発明の油脂とアルコールを反応させる反応容器内のアルコール密度条件は、 0.01 g/cm^3 から 0.4 g/cm^3 の範囲が好ましく、圧力条件としては、0.5MPaから25MPaの範囲であることが好ましい。

本発明の油脂とアルコールを反応させる時間は、0.1分から180分の範囲であることが好ましく、0.5分から120分の範囲がより好ましい。さらに好ましくは、1分から60分の範囲である。

【0028】

本反応は種々の反応態様で実施できる。たとえば、バッチ方式で行っても良いし、流通方式で行っても良い。

また、本発明において、油脂とアルコールは、反応中、均一に混合していても良いし、反応できる状態にある限り、二層に分離していてもよい。

二層に分離している場合には、例えば、攪拌下反応を行うことにより二層の接触面積を大きくすることにより、反応をさらに効率よく進めることができる。

【0029】

反応終了後の反応混合物は、脂肪酸エステル、グリセリン、過剰の未反応アルコールを含み、さらに未反応の原料、その他の不純物を含むこともある。

この反応混合物から、それぞれの用途に必要な純度まで、脂肪酸エステルを精製する。精製の方法は、特に限定されず、製造される脂肪酸エステルの性質に応じて、蒸留、抽出等一般的な方法が適用できる。

例えばアルコールとしてメタノールを用いた場合で説明すると、過剰（または未反応）メタノール成分を気化させて分離回収した後、静置して軽液と重液に分離する。本発明に使用する固体塩基触媒は、苛性ソーダ触媒などと比較して反応

液との分離が比較的容易であり、反応液の後処理が簡便である。軽液は脂肪酸のメチルエステルが主成分であり、ディーゼル燃料用の原料や天然高級アルコール用の原料として利用することができる。また、グリセリン主成分の重液は、工業用グリセリンの原料として利用することができる。

未反応のアルコールの分離には、減圧蒸留等の蒸留の他にも代表的なものとしてミキサーセトラ式抽出、液液抽出、パルスコラムを用いた抽出、ジェット式抽出、ポドピエルニアク回転抽出などがあげられるが、これには限定されない。また、アルコールを完全に分離して、脂肪酸エステルのみを取り出してもよいし、アルコールが残留している状態で回収してもよい。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法で製造される脂肪酸エステルは、原料の油脂の構造によるが、天然油脂を使用する場合は、一般に数種の脂肪酸エステルの混合物になる。この場合には、用途に応じ、混合物のままで使用することもできるし、必要に応じて特定の脂肪酸エステルのみを蒸留、抽出等の一般的な方法で分離して使用することができる。

【 0 0 3 1 】

上記のようにして製造した脂肪酸エステルは、ディーゼル燃料などの燃料、潤滑油基油、燃料油添加剤等にその用途の要求に応じて、単独で、あるいは、他の成分と混合して使用することができる。

【 0 0 3 2 】

新編自動車工学ハンドブック（社団法人 自動車技術会編）によると、ディーゼル燃料として用いる場合には、着火性、粘度が重要になる。比較的低粘度の脂肪酸エステルを用いると摩耗や焼き付けの原因となるため、ディーゼル機関に適合した粘度の脂肪酸エステルを用いる必要がある。また、分子量が高すぎると臭気や排煙の原因となるので、そのような脂肪酸エステルは好ましくない。

例えば、脂肪酸メチルエステル、脂肪酸エチルエステル、脂肪酸イソプロピルエステル、脂肪酸イソブチルエステル等がディーゼル燃料として好ましく用いられる。このなかで脂肪酸イソプロピルエステル、脂肪酸イソブチルエステルは低温時において特性の高いディーゼル燃料となる。

潤滑油基油として用いる場合にも、粘度が重要になる。夏季用としては高い潤滑性を出すために比較的高粘度であることが望まれるが、冬期や低温の場所で使用する場合には比較的低粘度、高流動性の脂肪酸エステルが望まれる。そのため、幅広い範囲の脂肪酸エステルが潤滑油基油として使用できる。

燃料油添加剤としては、主として摩擦を少なくする目的で脂肪酸エステルを燃料に添加する。潤滑油とほぼ同じ役割をしており、潤滑油基油と同様の性質が望まれる。

【 0 0 3 3 】

製造した脂肪酸エステルは、用途により、使用上問題なければ、その範囲において、反応終了後の反応混合物に含まれるグリセリン、過剰の未反応アルコール、さらに未反応の油脂、その他の不純物を含んでいても良い。

また、用途の必要に応じ、本発明の各条件下において、反応を繰り返す等により、さらに収率を向上させることが出来る。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

実施例 1

トリグリセリドを主体とする油脂として大豆油 0.860 g、アルコールとしてメタノール 1.240 g、触媒として無水炭酸ナトリウム粉末 5.8 mg を秤量して、ステンレス製反応管（約 4.5 cm³）に充填し密閉した。この反応管を、300℃に温度制御した流動層サンドバス中に投入して昇温・反応させた後、10分後に取り出し（サンドバス投入時間10分）直ちに水中投入して冷却した。

この反応に使用したメタノール量は、大豆油を完全にメチルエステル化するのに必要な理論量の約 1.3 倍であった。また反応管壁に熱電対を設置して温度測定したところ、2分後で約 260℃を超え、10分後は約 300℃であった。また、反応容積から計算した反応初期のメタノール密度は 0.28 cm³であった。

次に、反応管中の反応液を一次回収後、メタノール洗浄を3回繰り返して回収したところ、使用した触媒は回収液中で沈降分離していた。この回収液中のメチルエステル成分とグリセリン成分をガスクロマトグラフィー（GC法）により定量分析し反応性を評価したところ、脂肪酸メチルエステル収率は約99%、グリセリン収率は約99%であった（表1に示す）。ここで収率とは、大豆油1モルに対して脂肪酸メチルエステル3モル、グリセリン1モルが生成する反応を基準として計算した値である。

また、反応液中の成分を分子量の違いで分離分析するサイズ排除クロマトグラフィー（SEC法）で分析した結果も表1に示した。

【0036】

実施例2、3、4

触媒として、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウムを用い、その他は実施例1と同様にして試験した。これらの反応回収液をGC法及びSEC法で分析した結果は表1の通りであった。

【0037】

実施例5

流動層サンドバスの制御温度を350℃とし、反応管のサンドバス投入時間を4分とした以外は、実施例1と同様にして試験した。反応管壁の温度は、反応管投入後約1.3分後に260℃を超え、4分後は約340℃であった。この反応回収液をGC法及びSEC法で分析した結果は表1の通りであった。

【0038】

実施例6、7、8

触媒として水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムを用い、これらの粉末を予め大豆油に対して0.01重量%添加分散した原料を使用した以外は実施例1と同様にして試験した。これらの反応回収液をGC法及びSEC法で分析した結果は表1の通りであった。

【0039】

実施例9

油脂として、水酸化カルシウム粉末触媒を予め0.01重量%添加分散した大

豆油 0. 7 4 4 g、アルコールとしてメタノール 1. 0 8 4 を用い、サンドバスの制御温度を 4 0 0 ℃、サンドバス投入時間を 2 分とした以外は実施例 1 と同様にして試験した。この試験での反応管壁の温度は、0. 6 分後で約 2 6 0 ℃を超え、2 分後は約 3 6 0 ℃であった。

また、この反応回収液を S E C 法で分析した結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

比較例 1

流動層サンドバスの制御温度を 2 5 0 ℃とし、反応管のサンドバス投入時間を 1 0 分とした以外は、実施例 1 と同様にして試験した。反応管壁の温度は、反応管投入 2 分後で約 2 3 0 ℃となり、1 0 分後は約 2 5 0 ℃であった。この反応回収液を G C 法及び S E C 法で分析した結果は表 1 の通りであった。

【 0 0 4 1 】

【表1】

| | 大豆油 g | メタノール g | 触媒種 | 触媒量 mg | 温度 ℃ | 時間 分 | 収率% MES | 収率% グリセリン | GPC分析 | | | |
|------|----------|------------|----------|-----------|---------|---------|------------|--------------|-------|-----|-----|-----|
| | | | | | | | | | MES% | MG% | DG% | TG% |
| 実施例1 | 0.860 | 1.240 | 炭酸ナトリウム | 5.8 | 300 | 10 | 99% | 99% | 98% | 2% | 0% | 0% |
| 実施例2 | 0.854 | 1.241 | 酸化カルシウム | 5.0 | 300 | 10 | 97% | 82% | 98% | 2% | 0% | 0% |
| 実施例3 | 0.864 | 1.249 | 水酸化カルシウム | 5.9 | 300 | 10 | 98% | 87% | 99% | 1% | 0% | 0% |
| 実施例4 | 0.853 | 1.239 | 酸化マグネシウム | 11.2 | 300 | 10 | 91% | 73% | 86% | 7% | 4% | 3% |
| 実施例5 | 0.861 | 1.243 | 炭酸ナトリウム | 10.5 | 350 | 4 | 95% | 90% | 99% | 1% | 0% | 0% |
| 実施例6 | 0.845 | 1.223 | 水酸化カルシウム | 0.085 | 300 | 10 | 98% | 103% | 96% | 3% | 2% | 0% |
| 実施例7 | 0.842 | 1.228 | 酸化カルシウム | 0.084 | 300 | 10 | 97% | 104% | 96% | 3% | 1% | 0% |
| 実施例8 | 0.852 | 1.223 | 炭酸カルシウム | 0.085 | 300 | 10 | 98% | 103% | 96% | 3% | 1% | 0% |
| 実施例9 | 0.744 | 1.084 | 水酸化カルシウム | 0.074 | 400 | 2 | - | - | 95% | 3% | 2% | 0% |
| 比較例1 | 0.866 | 1.248 | 炭酸ナトリウム | 10.0 | 250 | 10 | 87% | 68% | 78% | 6% | 6% | 10% |

表中MESはメチルエステル、MGはモノグリセリド、DGはジグリセリド、TGはトリグリセリドである。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、油脂とアルコールから、簡便な方法で、高収率で脂肪酸エステルを製造する方法および該脂肪酸エステルを含む燃料等を提供することができ、その工業的価値は大きい。また資源の再利用、公害防止の観点から有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 油脂とアルコールから、より適切な条件で効率的に高収率で脂肪酸エステルを製造する方法および該脂肪酸エステルを含む燃料等を提供する。

【解決手段】 油脂とアルコールから脂肪酸エステルを製造する方法において、固体塩基触媒を添加して、油脂および／またはアルコールが 2 6 0℃を超える超臨界状態になる条件で反応させることを特徴とする脂肪酸エステルの製造方法、および、その製造方法により製造された脂肪酸エステルを含む、燃料、ディーゼル燃料、潤滑油基油もしくは燃料油添加剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社